

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-311495

(43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.Cl.

C11D 7/54
A01N 37/02
A01N 59/00

(21)Application number : 08-126969

(22)Date of filing : 22.05.1996

(71)Applicant : ECOLAB INC

(72)Inventor : BAUM BURTON M
LENTSCH STEVEN E
OAKES THOMAS R

(30)Priority

Priority number : 95 446473 Priority date : 22.05.1995 Priority country : US

(54) METHOD FOR DESANITIZING AND DESTAINING OF ARTICLE AND COMPOSITION USED THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for desanitizing and destaining articles whereby the occurrence of clouding or spots can be avoided; environmental problems are not caused; and parts of dishwashers, or the like, or articles to be treated are not corroded.

SOLUTION: This method for desanitizing and destaining articles includes the step of applying a peracetic acid concentrate compsn. contg. peracetic acid, acetic acid, hydrogen peroxide, and a carrier to the articles. In the method, the starting molar ratio of acetic acid to hydrogen peroxide is lower than 3/1; the molar ratio of acetic acid to peracetic acid in the equilibrium state is lower than 5/1; and when applied, the compsn. is diluted so that the concn. of peracetic acid is at least 30 ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3566454

[Date of registration] 18.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-311495

(43)公開日 平成8年(1996)11月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 11 D 7/54
A 01 N 37/02
59/00

識別記号 庁内整理番号
F I
C 11 D 7/54
A 01 N 37/02
59/00

技術表示箇所
A

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全21頁)

(21)出願番号 特願平8-126969

(22)出願日 平成8年(1996)5月22日

(31)優先権主張番号 08/446473

(32)優先日 1995年5月22日

(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 596071567
エコラブ・インコーポレイテッド
ECOLAB INC.
アメリカ合衆国55102ミネソタ州セント・
ポール、エコラブ・センター(番地の表示
なし)
(72)発明者 パートン・エム・バウム
アメリカ合衆国55118ミネソタ州メンド
タ・ハイツ、ランズフォード・レイン1742
番
(74)代理人 弁理士 青山 葦 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 製品の消毒および漂白方法およびそれらに用いられる組成物

(57)【要約】

【課題】 曙りやスポットの発生を回避でき、環境に安全で、皿洗い機等の構成部品または適用製品を腐食しない、製品の消毒および漂白方法を提供すること。

【解決手段】 過酢酸、酢酸、過酸化水素およびキャリアを含む過酢酸濃縮組成物を製品に適用する段階を含む製品の消毒および漂白方法において、酢酸の過酸化水素に対する出発モル比が3:1未満であり、平衡状態における酢酸の過酢酸に対するモル比が5:1未満であり、適用時に前記組成物を過酢酸濃度が少なくとも30ppmになるように希釀する製品の消毒および漂白方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過酢酸、酢酸、過酸化水素およびキャリアを含む過酢酸濃縮組成物を製品に適用する段階を含む製品の消毒および漂白方法において、酢酸の過酸化水素に対する出発モル比が3:1未満であり、平衡状態における酢酸の過酢酸に対するモル比が5:1未満であり、適用時に前記組成物を過酢酸濃度が少なくとも30ppmになるように希釈する製品の消毒および漂白方法。

【請求項2】 組成物を、温度範囲45~60°Cで運転する自動洗浄機で適用する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 (a) 過酢酸5~12重量% ;
 (b) 酢酸17~36重量% ;
 (c) 過酸化水素8~16重量%、および残りは水からなる消毒および漂白用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食物の製造、給仕および消費に用いられる製品を消毒および灌ぐための方法および組成物に関する。本発明は、付加された消毒効果を有する灌ぎにより、スポットおよびくもりのない製品を提供する。本発明は手動または自動いずれかの洗浄および灌ぎ工程において用いられ、ハロゲンのような特定の他の消毒剤による有害な欠点なく高レベルの消毒効能を提供する。一般に、本発明の消毒剤は1またはそれ以上のカルボン酸および過酸化物を含み、その結果、好ましくは平衡状態において過酸化水素、カルボン酸およびペルオキシカルボン酸(peroxycarboxylic acid)を含む組成物となる。

【0002】

【従来の技術】大容量に規格化された食物の製造およびサービス装置においては、手動および自動の製品洗浄工程で化学的消毒組成物がよく用いられており、これによって最低でも衛生規格(sanitation standards)に合致するよう、灌ぎ操作中にバクテリアを殺す。装置の多くは、非常に高温の灌ぎ水(180°~195°F)を用いることにより衛生規格を達成している。かかる高温を達成できないところでは、台所製品または食器と接触する1またはそれ以上の水性物質に化学的消毒剤がよく添加されており、これにより約120~140°Fの低温条件下でのバクテリア殺生作用を作り出している。ここで用いられている「高温」および「低温」という語句はおよそ上記温度範囲を意味するものとする。

【0003】衛生的にする必要性に伴い、様々な薬剤が考慮されるようになった。製品を洗浄する際の最も普通の消毒剤の1つに水性次亜塩素酸ナトリウム(NaOC1)がある。しかしながら、次亜塩素酸ナトリウムは有効で、コストが低く、広く入手できるが、一方で幾つかの不利益をもたらす。第1に、次亜塩素酸塩はカルシウム、マグネシウム、鉄、マンガン等を含む業務用の水(service water)中の硬いイオン(hardness ions)と

反応できる。このような化学的相互作用は機械部品において石灰散布や鉱物沈殿が起こる原因となり得る。かかる沈殿物は、機械を通る様々な水性物質の流速が相当変化し得る製品洗浄機の水路中およびその上で形成する傾向がある。このようないかなる変化も機械操作の効果をひどく減少させ得る。所望のシート化(sheeting)および灌ぎの補助特性を有する他の化学物質、例えば、ノニオン性界面活性剤とともに用いられる場合、次亜塩素酸ナトリウムの成分としての塩素にも適合性の問題がある。さらに、次亜塩素酸ナトリウムと業務用水中の様々な鉱物との相互作用は、製品にスポット(spotting)やくもり(filming)が生じる原因となり得る。

【0004】次亜塩素酸ナトリウムの使用によって、水性消毒組成物中に存在する溶解固形分(dissolved solids)の総量がかなり増大する傾向がある。固形分濃度が高くなると、薬剤が乾燥によって望ましくないスポットや縞(streaking)を残す傾向が顕著になる。実際に、塩素は著しい消毒効果を有するが、この成分によって増大される該固形分は灌ぎに供された製品上に、くもり、スポットおよびその他、残留物を残す原因となる。塩素はまた反応して、金属を含む食器ならびに使用環境において見られる金属を崩壊または腐食させ得る。

【0005】次亜塩素酸ナトリウムは強力な酸化力を有する化学物質であり、機械製造や、今日の規格化された環境の中で普通に用いられる食器および台所製品に用いられる様々な材料を顕著に腐食させ得る。塩素はまた反応して、銀を含む食器または銀めっき仕上げの製品を崩壊または腐食させ得る。崩壊生成物は銀と、銀金属と接触する他の元素イオンとの反応生成物である。銀は迅速に結合して、例えば、酸化銀およびハロゲン化銀、特に、例えば、次亜塩素酸ナトリウム由來の塩素にさらされる場合は塩化銀を形成する。

【0006】当該分野には、シート化を促進し、スポット防止を促進し、本質的な消毒作用を提供し、環境において安全に作用し、結果として製品、皿洗い機におけるいかなる沈殿物の生成もなく、または、機械構成部品または台所製品、食器、および特に銀を含む製品のいかなる腐食もなく操作できる灌ぎ消毒剤を望む強い要求がある。

【0007】米国特許第4,051,058号および4,051,059号ではペルオキシ酸を含有する濃縮物が開示されているが、これら特許は所望の上記特性を有するには至っていない。本発明は、より高レベルの過酢酸および酢酸および低レベルの過酸化水素を含む、改良された濃縮物の使用を提供する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、曇りやスポットの発生を回避でき、環境に安全で、皿洗い機等の構成部品または適用製品を腐食しない、製品の消毒および漂白方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、過酢酸、酢酸、過酸化水素およびキャリアを含む過酢酸濃縮組成物を製品に適用する段階を含む製品の消毒および漂白方法において、酢酸の過酸化水素に対する出発モル比が3：1未満であり、平衡状態における酢酸の過酢酸に対するモル比が5：1未満であり、適用時に前記組成物を過酢酸濃度が少なくとも30ppmになるように希釈する製品の消毒および漂白方法に関する。

【0010】本発明の最初の側面によれば本発明は、ペルオキシカルボン酸、C₁-6カルボン酸、過酸化水素およびキャリアーを含む消毒および漂白用濃縮組成物(a sanitizing, destaining concentrate composition)を適用する段階を含む、製品の消毒および漂白方法を提供する。

【0011】本発明のより好ましい側面によれば本発明は、自動製品洗浄機中で製品を洗浄する段階、および水性キャリアー中に過酢酸、酢酸および過酸化水素を含む消毒漂白用濃縮組成物で温度範囲約120°F～140°Fにて製品を灌ぐ段階を含み、曇り残留物を生成しない、製品の消毒方法を提供する。上記灌ぎ段階にはまた、灌ぎ段階における自動製品洗浄機へのシート化剤の導入、または該シート化剤を消毒剤と組み合わせて用いるところでは、組み合わせた生成物の導入も任意に含んでよい。

【0012】本発明のさらにより好ましい側面によれば本発明は、改良された過酢酸濃縮組成物を製品に適用する工程を含む、製品の消毒および漂白方法であって、前記組成物中、酢酸の過酸化水素に対する出発モル比率が3：1未満であり、酢酸の過酢酸に対するモル比率が平衡状態において5：1未満であり、該組成物は適用時に過酢酸濃度が少なくとも40ppmになるように希釈される、製品の消毒および漂白方法を提供する。

【0013】本発明は食器を漂白および消毒するための方法である。本発明は一般に、改良された漂白性および消毒性を提供するが、機械部品または製品の重大な腐食を引き起こさない有効なシート化剤と組み合わせて任意に用いられてよいペルオキシ酸材料を含む。我々は、有効濃度の上記物質が結果として、実質的にスポット抵抗性の固形分総量の少ない配合物となることを見いたした。より詳しくは、本発明の消毒漂白用濃縮組成物はペルオキシ酸を含むので、該組成物は一般的には灌ぎに供される製品上に積層せず、そこから蒸発する。また、ペルオキシ酸が分解してなるカルボン酸は毒性がなく、非腐食性であり、皿洗い機、台所製品、食器およびガラス製品の製造で用いられる普通に入手できる材料と適合性がある。

【0014】最後に、我々は、より高レベルの過酢酸および酢酸および低レベルの過酸化水素を含む、本発明の改良された過酢酸濃縮組成物が以下の利益を提供するこ

とを見いたした。

1. 低濃度で用いることができ、使用溶液中の過酢酸濃度が米国特許4,051,058号で開示された市販製品オキソニア(OXONIA)と同レベルである。この結果、使用コストが低くなる。

2. ペル酸がより有効な殺生性を有すると知られている低pH値の使用溶液を産する。

3. 塩素やオキソニアと比較して銀に対しあんど腐食性がない。

10 4. 活性酸素含量が低く、そのためオキソニアより安全性が高い。

【0015】低温での製品洗浄においてペル酸消毒剤を使用する場合に遭遇する問題の1つに、アルカリ性が洗浄段階における洗浄剤から灌ぎ水まで持ち越されることがある。本発明はもっと酸性を提供してアルカリ性を中和することによりこの問題を解決する。それにもかかわらず、配合物を平衡状態にするときに用いられる酢酸の過酸化水素に対する比率が高すぎると、その結果生じる生成物は不安定になることを我々は見いたした。

20 我々は、酢酸の過酸化水素に対する出発モル比を3：1未満として得られる生成物は結果として非常に安定な配合物になることを見いたした。

【0016】本発明の組成物は任意に、酸化剤安定化金属イオン封鎖剤および可溶化剤ならびに他の補助剤、例えば、酸化剤の存在下でも安定なキャリア、シート化剤等を含んでもよい。これらの補助剤は本発明の組成物と予め混合してもよく、本発明における灌ぎと同時またはその後の使用環境へ別々に導入してもよい。

【0017】本発明の濃縮物は典型的には、ペルオキシ酸消毒剤および組成物中に存在するいかなる灌ぎ助剤(rinse aids)とも相溶できる液体希釈剤中に配合されている。本発明の特徴は、有効成分は(1)未希釈濃縮物中の実際の濃度で安定であり、(2)水性灌ぎ液(aqueous rinse)中の次亜塩素酸ナトリウムの使用に関して有意の改良点を有し、(3)灌ぎ助剤と組み合わせて有効にシート化され、(4)製品に改良された外観を提供する。最後に、本発明の組成物は、自動皿洗い機および製品における通常の材料と接触しても腐食させない。

40 【0018】本発明において、「シート化または灌ぎ剤」とは水性灌ぎ液をシート化させる化学種を表す。

「灌ぎ助剤」とは水性希釈液で希釈されて水性灌ぎ液を形成する濃縮材料を表す。

【0019】「灌ぎ」または「シート化」は、水性灌ぎ液が食器と接触した際に、水が蒸発しても製品から一様に除かれ、スポットをほとんど残さないか、または全く残さない水性灌ぎ液の本質的に連続した薄いシートを形成する水性灌ぎ液の能力に関する。

【0020】「製品、食器、台所製品または食器」とは、食糧の調理、給仕および消費に用いられ、曇り、変

色または分解しやすい様々なタイプの物品、例えば、重合性の熱可塑性プラスチックおよび熱硬化性プラスチック、ファイヤード・ガラスおよびブラウン・ガラス (fired and blown glasses) を含むセラミック、元素金属および合金、例えば、他の材料のなかでもとりわけ銀、金、青銅、銅、しろめおよびスチール、から製造された材料を含む、ポット、フライパン、ベーキング・ディッシュ (baking dishes)、加工装置、トレー、水差し、ポール、プレート、受け皿、カップ、グラス、ホーク、ナイフ、スプーン、スパチュラ、グリル、焼き盤、バーナー等を表す。

【0021】「銀製品」または「銀めっき」には銀、または銀塩、酸化銀等を含む銀化合物等を含むいかなる「製品、食器、台所製品または食器」も含まれる。

【0022】本発明は主に、物品を清浄および消毒するときの低温装置に関するが、高温装置に適用して、製品が十分に漂白され消毒されるという高度の信頼を提供することもできる。

【0023】A. 消毒、漂白濃縮物

本発明の組成物にはペルオキシカルボン酸消毒組成物が含まれる。ペルオキシカルボン酸消毒剤物質は炭素数1～約6のモノカルボン酸を少なくとも1つ含み得る。一般にはペルオキシカルボン酸物質は、モノカルボン酸をその後本発明の水性濃縮組成物中に可溶化するペル酸物質へ直接酸化することにより製造することができる。さらにこの物質は、未酸化酸を過酸化水素と反応させ、脂肪族ペルオキシ酸を上記濃縮物とブレンドする前か、または該濃縮物が配合された後のどちらかで、イン・サイチュで該酸を生じさせることにより製造することができる。

【0024】一般に、本発明に従ってペルオキシカルボン酸が配合される場合、モノカルボン酸、例えば、酢酸は酸化剤、例えば、過酸化水素と反応する。この反応の結果、ペルオキシカルボン酸、例えば、過酢酸、と水が生成する。この反応は以下の化学反応式に従って平衡になる。

【0025】

【化1】



(式中、 K_{eq} は約2.0である。)

【0026】平衡の重要性は同一組成物中での過酸化水素、カルボン酸およびペルオキシカルボン酸の同時の存在に由来する。この組み合わせは、向上した消毒性を提供し、他の濯ぎ薬剤、添加剤または組成物の有害な腐食性またはくもり作用 (tarnishing effects) を提供しない。

【0027】平衡状態の混合物の第1成分は1またはそれ以上のカルボン酸からなる。一般に、カルボン酸は一般式 $\text{R}-\text{COOH}$ (式中、Rは、脂肪族基、脂環式基、芳香族基、複素環式基、飽和または不飽和、および置換

または無置換のこれらの基を含む多くの様々な基を表す。) の構造を有する。カルボン酸は1、2、3またはそれ以上のカルボキシル基を有するものも含む。

【0028】カルボン酸はペルオキシカルボンへの先駆反応体を提供し、カルボキシル基の水素原子が活性であるため、それらが存在する水性組成物を酸性化する。さらに、本発明の範囲内のカルボン酸成分は上記組成物を酸性pHに維持し、このため平衡濃度のペルオキシカルボン酸が安定化され、維持される。

【0029】ペルオキシカルボン酸を製造したり、または過酸化水素と反応させてペルオキシ酸物質を形成させるのに用いることができる適切な C_1-C_6 カルボン酸の特定の例としては、飽和脂肪酸、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酸、ベンタン酸、ヘキサン酸およびそれらの混合物が挙げられる。さらに、本発明に有用なカルボン酸およびペルオキシカルボン酸としては、 C_{1-6} カルボン酸およびペルオキシカルボン酸、および異物として存在する酸-エステル、酸塩、ならびに混入しているより短鎖およびより長鎖の酸を含むそれらの誘導体が挙げられる。

【0030】これらの酸は天然源から、または合成して得ることができる。天然源には十分に水素化する必要のある動物および野菜の脂肪または脂肪油がある。合成酸は、石油ワックスの酸化により製造することができる。本発明の組成物への使用に好ましいカルボン酸の1つには、酢酸または他の C_{1-6} カルボン酸とブレンドした酢酸がある。好ましいカルボン酸は酢酸であり、これはペルオキシカルボン酸を製造し、材料の消毒効果を増大させる。

【0031】本発明の組成物には酸化剤も含まれる。ペルオキシカルボン酸の形成への先駆物質として、多くの酸化剤を用いてよい。一般には、本発明の抗微生物性組成物には過酸化水素が含まれる。カルボン酸およびペルオキシカルボン酸との組み合わせにおける過酸化水素は、多くの有機沈殿物の存在下でさえ、微生物に対して驚くべきレベルの抗微生物作用を提供する。

【0032】過酸化水素のさらなる利点は、使用および分解時に食物接触表面でのこれら組成物が受容可能であることである。例えば、過酢酸および過酸化水素の反応の結果、分解により酢酸、水および酸素が生じる。これら全ての成分は食品と適合性がある。

【0033】過酸化水素の分子量は34.014であり、これは弱酸性の無色透明液体である。4つの原子は $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ の構造で共有結合している。過酸化水素は一般に、融点が-0.41℃、沸点が150.2℃、25℃における密度が1.4425 g/cm³、20℃における粘度が1.245センチポイズである。

【0034】本発明の方法に用いられる組成物中の過酸化水素濃度は一般に、使用前で約1重量%～約50重量%、好ましくは約3重量%～約40重量%、最も好まし

くは約10重量%～約30重量%の範囲である。最上の抗微生物効果を提供するには、この過酸化水素濃度が最も好ましい。

【0035】概して、酸化剤の濃度を変えることは、本発明において用いられるペルオキシカルボン酸の平衡混合に影響を与えるであろう。

【0036】本発明の抗微生物性組成物におけるその他の主要成分としては、酸化カルボン酸がある。この酸化酸またはペルオキシカルボン酸を、平衡状態にある反応混合物中において過酸化水素およびモノカルボン酸と組み合わせると、それの抗微生物効果は高まる。ペルカルボン酸は一般に、一般式R(CO₃H)_N（式中、Rはアルキル、アリールアルキル、シクロアルキル、芳香族または複素環基であり、Nは1またはそれ以上の数である。）の構造を有する。

【0037】ペルオキシカルボン酸は非常に安定というわけではなく、それらの安定性は一般に分子量を上げると増大する。これらの酸の熱分解は一般に、遊離基および非ラジカル経路（nonradical paths）、光分解またはラジカル誘導分解、または金属イオンまたは錯体の作用により進行する。ペルカルボン酸は、30～98重量%過酸化水素のカルボン酸との直接酸触媒平衡作用（direct, acid catalyzed equilibrium action）、アルデヒドの自動酸化によってや、または酸塩化物、またはカルボン酸無水物と過酸化水素または過酸化ナトリウムから製造される。本発明に有用なペルオキシカルボン酸にはC₁₋₆ペルオキシカルボン酸、例えば、ペルメタン酸、過酢酸、ペルプロパン酸、ペルブタン酸、ペルペンタン酸、ペルヘキサン酸、およびそれらの混合物が挙げられる。これらのペルカルボン酸は水流（aqueous streams）において良好な抗微生物作用と良好な安定性を提供することがわかった。

【0038】本発明の方法において、より好ましくは過酢酸が用いられる。過酢酸は一般式：



の構造を有するペルオキシカルボン酸である。

【0039】一般に過酢酸は刺激臭のある液体であり、水、アルコール、エーテルおよび硫酸に自由に可溶化する。過酢酸は、酢酸コバルト存在下でのアセトアルデヒドおよび酸素からの製造を含む当該分野の当業者に既知のあらゆる手段を通じて製造してよい。過酢酸の50%溶液は無水酢酸、過酸化水素および硫酸を化合させて得てよい。過酢酸の他の製造方法には米国特許第2,833,813号で開示されている方法も含まれ、ここではこれを出典提示して本発明の一部とみなす。

【0040】本発明の好ましい過酢酸物質を用いて、物質の消毒効果を向上させることができる。ブレンドした酸を用いる場合、過酢酸は他のペルオキシカルボン酸1部に対し約1～約50部の範囲でブレンドされる。好ましくは、過酢酸は他のペルオキシカルボン酸1部に対し

約8部の割合で用いられる。

【0041】上記消毒剤物質は、広範囲の微生物、例えば、グラム陽性（例えば、スタフィロコッカス・アウレウス（*Staphylococcus aureus*））およびグラム陰性（例えば、エッシャリシア・コリ（*Escherichia coli*））微生物、酵母、カビ、バクテリア胞子、ウイルス等に対する抗バクテリア活性を本発明の濯ぎ補助消毒剤（rinseaid sanitizers）に提供することができる。

【0042】本発明の組成物にはキャリアーも含まれる。キャリアーは、成分の可溶化やペルカルボン酸の生成のための反応媒体、ならびに酸化剤、ペルカルボン酸およびカルボン酸の平衡混合物の発展（development）のための媒体を提供する働きをする。キャリアーは、本発明の抗微生物性組成物を所望の物体へ運搬して漏らす働きもする。

【0043】かかるキャリアーは、いかなる水性または有機成分あるいは上記機能を促進する成分であってよい。一般には、キャリアーは、反応や平衡に適した優れた可溶化剤および媒体である水からなる。水は容易に製品洗浄環境に受け入れられもする。キャリアーはいかなる他の成分、例えば、上記機能を促進する様々な有機化合物を含んでいてもよい。

【0044】有用な有機物としては一級アルキルアルコール、例えば、エタノール、イソプロパノール、n-ブロパノール等が挙げられる。本発明によると、ポリオールも有用なキャリアーであり、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、ソルビトール等が含まれる。これらのいかなる化合物は、単独で用いても、または他の有機または無機成分と組み合わせて用いてもよく、もしくは水と組み合わせて用いても、またはそれらの混合物で用いてもよい。

【0045】一般に、キャリアーは本発明の組成物の大部分を占め、これは本質的に、抗微生物活性の組成物、補助剤等以外の残りの組成物である。また、キャリアーの濃度およびタイプは全体としては組成物の性質に、他の因子の中では貯蔵環境および、抗微生物剤濃度を含む適用方法に依存する。特に、キャリアーは、本発明の組成物における活性な抗微生物作用を阻害しない濃度を選択する必要があり、その濃度で使用されるべきである。

40 【0046】B. 補助剤

本発明の組成物は、酸化環境下において安定で、安定性、金属イオン封鎖、シート化および濯ぎ性等の有利な特性を追加するものであればいかなる補助剤を任意に含んでもよい。これらの補助剤は本発明の濯ぎ助剤と予備配合してもよく、あるいは本発明の濯ぎ助剤の添加とともに、またはその後に系に添加してよい。

【0047】（安定化剤）本発明の組成物は、硬い成分（hardness components）および業務用水の有害な効果を減少させるための多価金属錯生成剤またはキレート化剤を含んでもよい。業務用水中に存在するカルシウム、

9

マグネシウム、鉄、マンガン等のイオンの典型的な有害効果とは、洗浄組成物または濯ぎ組成物いずれかの作用を阻害できること、もしくは活性ペルオキシ酸素消毒剤物質 (active peroxygen sanitizer materials) を分解する傾向を有し得ることである。キレート化剤または金属イオン封鎖剤は錯体を有効に形成して、活性成分との不適切な相互作用から上記イオンを除去し、消毒効果を向上させる。

【0048】有機および無機いずれのキレート化剤を用いてもよい。無機キレート化剤としては、例えば、ソジウムトリポリホスフェートおよび他の直鎖高級および環状ポリホスフェート種等の化合物が挙げられる。有機キレート化剤としては、例えば、重合性および低分子量キレート化剤いずれも含まれる。低分子量有機キレート化剤としては、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミンプロピオネート、トリエチレンテトラアミンヘキサアセテートとそれぞれのアルカリ金属、アンモニウムとの塩、およびそれらの置換アンモニウム塩が挙げられる。重合性キレート化剤としては、通常、ポリアニオン性材料、例えば、ポリacrylic acid化合物がある。アミノホスホネットおよびホスホネートも本発明の組成物におけるキレート化剤としての使用に適しており、エチレンジアミン、テトラメチレンホスホネート、ニトリロトリスメチレンホスホネート、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホネートが挙げられる。これらのアミノホスホネートは、通常、炭素数8未満のアルキルまたはアルカリ性基 (alkaline groups) を含む。

【0049】本発明での使用に適した好ましいキレート化剤としては、改良食物添加キレート化剤 (improved food additive chelating agents) 、例えば、エチレンジアミン四酢酸の二ナトリウム塩またはデクエスト^R (DEQUEST^R) 物質の形態で市販されている既知のホスホネット、例えば、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-二ホスホン酸等が挙げられる。ホスホン酸には低分子量のホスホノポリカルボン酸、例えば、約2~4のカルボン酸部および約1~3のホスホン酸基を有するものも含まれる。かかる酸には、例えば、1-ホスホノ-1-メチルコハク酸、ホスホノコハク酸および2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸がある。他の有機ホスホン酸としては、モンサント・インダストリアル・ケミカルズ株式会社 (Monsanto Industrial Chemicals Co.) 、セントルイス、MOより入手できるもの、例えば、デクエスト^R 2010 (5.8~6.2%水溶液) 、デクエスト^R 2000としてモンサントより入手できるアミノ [トリ (メチレンホスホン酸)] (N [CH₂PO₃H₂]₃) (5.0%水溶液) 、デクエスト^R 2041としてモンサントより入手できるエチレンジアミン [テトラ (メチレンホスホン酸)] (9.0%固体酸生成物 (solid acid product)) 、バイヒビット (Bayhibit) AMとし

10

てモバイ・ケミカル・コーポレーション (Mobay Chemicals Corporation) 、インオーガニック・ケミカルズ・ディビジョン (Inorganic Chemicals Division) 、ピツバーグ、PAより入手できる2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸 (4.5~5.0%水溶液) が挙げられる。

【0050】上述のホスホン酸は水溶性酸塩、特に、アルカリ金属塩、例えば、ナトリウムまたはカリウム等の塩；アンモニウム塩またはアルキロールの炭素数が2~3のアルキロールアミン塩、例えば、モノ、ジ、またはトリーエタノールアミン塩の形態で用いることもできる。所望ならば、それぞれのホスホン酸またはそれらの酸塩の混合物を使用することもできる。

【0051】(濯ぎ剤) 本発明の組成物に添加しても、または該組成物とともに使用してもよい成分に、濯ぎ剤、例えば、シート化を促進するのに用いられる界面活性剤系がある。一般には、この成分の目的と一致するいかなる界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤濯ぎ剤は、例えば、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、または両性の界面活性剤であってよい。

【0052】これらの界面活性剤濯ぎ助剤は、配合された本発明の消毒漂白濃縮物中に存在してよい。あるいはまた、これらの濯ぎ剤は製品への適用中に導入されてもよい。かかる例としては、自動あるいは手動にかかわらず、濯ぎ剤を適用前に本発明の濃縮物と組み合わせてもよく、または適用中に別々に同程度に小分けして該濃縮物と組み合わせてもよい。

【0053】本発明に有用なアニオン性界面活性剤としては、アルキルカルボキシレート、線状アルキルベンゼンスルホネート、パラフィンスルホネートおよび第二n-アルカンスルホネート、スルホスクシネートエステルおよび硫酸化線状アルコールが挙げられる。

【0054】本発明に有用な双極子イオン性 (Zwitterionic) または両性界面活性剤としては、β-N-アルキルアミノプロピオン酸、n-アルキル-β-イミノニプロピオン酸、イミダゾリンカルボキシレート、n-アルキルベタイン、アミンオキシド、スルホベタインおよびスルタイン (sultaines) が挙げられる。

【0055】一般に、これらの界面活性剤は手動による適用に好ましく用いられることがわかる。界面活性剤の選択は、それぞれの界面活性剤またはそれらの組み合わせが本発明の組成物にもたらす発泡特性に依存する。

【0056】本発明に関し有用なノニオン性界面活性剤としては、一般にポリエーテル (ポリアルキレンオキシド、ポリオキシアルキレンまたはポリアルキレングリコールとしても知られている) 化合物が挙げられる。さらに好ましくは、ポリエーテル化合物は一般にポリオキシプロピレンまたはポリオキシエチレングリコール化合物である。典型的には、本発明に関し有用な界面活性剤は合成有機ポリオキシプロピレン (PO)-ポリオキシエ

11

チレン(EO)ブロックコポリマーである。これらの界面活性剤は、EOブロックおよびPOブロックからなるジブロックポリマーであって、ポリオキシプロピレンユニット(PO)のセンターブロック上にポリオキシエチレンブロックがグラフト重合しているもの、またはEOのセンターブロックにPOブロックが結合しているものを含む。さらに、この界面活性剤は分子内にポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンいずれかのブロックをさらに有することができる。有用な界面活性剤の平均分子量は約1000～約40,000の範囲内であり、エチレンオキシドの含量は約10～80重量%の範囲内である。

【0057】EO、POおよびBOブロックを有するアルコールアルコキシレートからなる界面活性剤も本発明に関して有用である。直鎖第一脂肪族アルコールアルコキシレートはシート化剤として特に有用である。かかるアルコキシレートは、「プルラファク(Plurafac)」界面活性剤として知られているBASFヤンドッテ(Wyandotte)を含む数社から入手できたりもする。有用であるとわかった特定の群のアルコールアルコキシレートは一般式R-(EO)_m-(PO)_n(式中、mは約2～10の整数であり、nは約2～20の整数である。Rはいかなる適切な基、例えば、炭素数約6～20の直鎖アルキル基である。)の構造を有する。

【0058】本発明に有用な他のノニオン性界面活性剤にはキャップされた脂肪族アルコールアルコキシレート(capped aliphatic alcohol alkoxylates)がある。これらの末端基(end cap)としては例え、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンジルおよび塩素が挙げられるが、これらに制限されるものではない。好ましくは、かかる界面活性剤の分子量は約400～10,000である。単独組成物中に配合する場合、キャップすることにより、ノニオン性界面活性剤と酸化剤過酸化水素およびペルカルボン酸との相溶性が改善される。特に好ましいノニオン性界面活性剤としてはBASFのプルラファクL F 131が挙げられ、これはC₁₂₋₇(EO)₇(BO)₁₋₇R(式中、RはC₁₋₆アルキル部であり、好ましくはメチルでキャップされた構造を60%有している。RにはCH₃が含まれる。)の構造を有している。他の有用なノニオン性界面活性剤にはアルキルポリグリコシドがある。

【0059】本発明に有用な別のノニオン性界面活性剤には脂肪酸アルコキシレートがあり、これには、EOブロック、POブロックまたは混合ブロックを含むエステル基、または複素基(heteric group)を有する脂肪酸部が含まれる。かかる界面活性剤の分子量は約400～約10,000の範囲内であり、好ましい界面活性剤はEO含量が約30～50重量%であり、脂肪酸部の炭素数は約8～約18である。

【0060】同様に、アルキルフェノールアルコキシレ

12

ートも本発明の灌ぎ剤の製造に有用であることがわかつた。かかる界面活性剤は炭素数4～約18のアルキル基を有するアルキルフェノール部から製造することができ、エチレンオキシドブロック、プロピレンオキシドブロックまたは混合エチレンオキシド、プロピレンオキシドブロックまたは複素ポリマー部を含むことができる。好ましくは、かかる界面活性剤は分子量が約400～約10,000であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはそれらの混合オキシドを約5～約20ユニット有する。

【0061】(可溶化剤)本発明の組成物はヒドロトロープカップラー(hydrotrope coupler)または可溶化剤も含んでよい。かかる物質は、組成物相が安定で単独高活性水性形態(single highly active aqueous form)であるよう確保するのに用いることができる。かかるヒドロトロープ可溶化剤またはカップラーは、相安定性を維持しつつ所望しない組成相互作用をしない組成物に用いることができる。

【0062】ヒドロトロープ可溶化剤またはカップリング剤の典型的な分類には、アニオン性界面活性剤、例え、アルキルスルフェート、アルキルまたはアルカンスルホネート、線状アルキルベンゼンまたはナフタレンスルホネート、第二アルカンスルホネート、アルキルエーテルスルフェートまたはスルホネート、アルキルホスフェートまたはホスホネート、ジアルキルスルホコハク酸エステル、糖エステル(例え、スルビタンエステル)およびC₈₋₁₀アルキルグルコシド等が含まれる。

【0063】本発明の灌ぎ剤に使用するのに好ましいカップリング剤としては、n-オクタンスルホネートおよび芳香族スルホネート、例え、アルキルベンゼンスルホネート(例え、ソジウムキシレンスルホネートまたはナフタレンスルホネート)が挙げられる。多くのヒドロトロープ可溶化剤は低pH値にて単独で、ある程度の抗微生物活性を示す。かかる作用は本発明の効果に追加されるが、適切な可溶化剤を選択する際に採用される第1基準となるものではない。プロトン化中性状態(prot onated neutral state)におけるペル酸物質の存在により有益な殺生または消毒活性が提供されるため、カップリング剤は、その独立した抗微生物活性をみて選択されるべきではなく、本質的に不溶性のペル酸物質およびより溶解性のある本発明の組成物の存在下において単独相組成物安定性を有効に提供できる能力をみて選択されるべきである。

【0064】C. 処方

本発明の組成物は、他の補助剤組成物を含む灌ぎ材料を、消毒剤組成物を形成する材料、カルボン酸または酸ブレンド、過酸化水素および任意にヒドロトロープ可溶化剤と組み合わせることにより処方することができる。

【0065】上記組成物は予備形成したペルオキシ酸を50処方することもできる。本発明の好ましい組成物は、カ

13

ルボン酸またはそれらの混合物を任意のヒドロトロープ可溶化剤またはカップラーと混合し、該混合物を過酸化水素と反応させ、その後必要な残りの成分を添加することにより製造することができ、これにより灌ぎおよび消毒作用が提供される。

【0066】安定な平衡混合物は、カルボン酸またはブレンドを過酸化水素と含ませ、該混合物を15℃またはそれ以上の温度にて1~7日間放置して製造される。この予備方法により、大量の過酸化水素、未酸化酸、酸化またはペル酸および典型的に未変性のカップラー、可溶化剤、または安定化剤を含む平衡混合物が形成される。

【0067】D. 濃縮使用組成物

本発明は、消毒剤としての利用前に使用溶液まで希釈される濃縮組成物を意図する。主に、経済的理由から通常、該濃縮物が市販され、消費者は濃縮物を水または水性希釈剤で使用溶液に好ましく希釈する。

【0068】本発明は、改良された過酢酸濃縮組成物を用いる。配合物とは以下、時々「改良オキソニア」を表すものとし、これは既知の市販製品オキソニアと比較して、より高レベルの過酢酸および酢酸、ならびに低レベルの過酸化水素を運搬するよう企画されている。驚くことに、酢酸の過酸化水素に対する初期のモル比が3:1を越えると、配合物の安定性は低下することを見いだした。従って、最適な配合物における酢酸の過酸化水素に対する初期のモル比は3:1未満であり、酢酸の過酢酸に対する平衡状態でのモル比は5:1未満である。実施例によると、平衡状態における配合物は以下の濃度の成分を含んでいる。

【0069】

【表1】

平衡状態における濃度（重量%）		
成分	好ましい	より好ましい
過酢酸	5~12	6~9
酢酸	17~36	18~21
過酸化水素	8~16	13~16

【0070】使用の際、本発明の組成物を界面活性剤灌ぎ助剤と組み合わせてよい。界面活性剤灌ぎ助剤は以下の濃度（重量%）での所望の環境下で使用する。

【0071】

【表2】

	好ましい	より好ましい
界面活性剤灌ぎ助剤	0.0005~0.03	0.001~0.02

【0072】E. 使用方法

上述のように本発明の組成物は、標準的洗浄方法および普通に入手できる製品洗浄機を用いる灌ぎ工程において有用である。

14

【0073】本発明の消毒漂白濃縮物は当該分野の当業者に既知のいかなる標準的方法で用いてよい。かかる方法の1つに、製品を洗浄して、灌ぎ、消毒する3槽式洗浄方法がある。かかる方法は一般に約20~35℃の温度範囲内で行われる。

【0074】製品洗浄機の構成および構造は、高温用機械から低温用機械まで、ならびに製造業者によっても様々であるが、全ての機械は、灌ぎ工程において水性灌ぎ組成物を一般的に固定された温度にて一般的に固定された時間の間、皿に噴霧するという点において通常の操作パラメーターを共有している。かかる機械においては、水性灌ぎ組成物は、灌ぎ剤を適切な割合にて水で希釈することにより調製され、該水性灌ぎ液は溜めまたは他の容器に入れられ、溜めから引き出して噴霧される。かかる水性灌ぎ液は、しばしば回転バーに結合されたノズル、または該水性灌ぎ液と製品との接触を最適化する位置で製品洗浄機中に結合または取り付けられた固定式噴霧用ノズルを通じて噴霧される。

【0075】上記ノズルはしばしば、適用範囲を完全にするために噴霧パターンを向上させる幾何学を用いて製造される。噴霧アームは固定させることもできるし、完全な適用範囲を提供するために機械内で往復させたり回転させたりすることもできる。本発明の濃縮物を希釈した水性液は、低温用機械において1分あたり約20~100ガロン、好ましくは40~80ガロンの速度で噴出させることができ、通常、120~140°Fの温度にて皿と接触する。高温用機械においては、水性灌ぎ液は約150~190°Fの温度にて皿1ラック（rack）あたり1.0~2.5ガロンの速度で噴霧される。灌ぎサイクルは約7~約30秒、好ましくは約10~20秒の間で延長することができ、灌ぎ段階において皿の灌ぎおよび消毒いずれも十分に確保される。「消毒」という語句は説明中に用いられており、本発明の方法においては、暴露時間30秒後には望ましくない微生物の数が5オーダーまたはそれ以上（99.999%減少）減少することを示す。換言すると、ゲルミシダル・アンド・デタジエント・サニタイジング・アクション・オブ・ディスインフェクタンツ（Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants）、オフィシャル・メソズ・オブ・アナリシス・オブ・ジ・アソシエーション・オブ・オフィシャル・アナリティカル・ケミスト（Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists）、パラグラフ960.09、およびアプリカブル・サブパラグラフズ（applicable subparagraphs）、第15版で測定すると、テスト部位における99.999%の数の微生物が本発明の組成物を用いることによって除去される。

【0076】上記配合物は周囲温度および約100°Fにおいても非常に安定であることがわかった。改良オキソニア配合物の様々な典型的実施例の安定性データを後

述の実施例で示している。

【0077】様々な温度において微生物学的研究を行ったところ、改良された本発明の過酢酸濃縮物（改良オキソニア）を含む特定の配合物が、標準AOAC消毒テストにおいて同条件下におけるオキソニアより低濃度で5*

スタフィロコッカス・アウレウスおよびE.コリを
5 Logを越えて殺生するのに必要な濃度

温度	配合物			
	オキソニア	改良オキソニア*	過酢酸	濃度
	(ppm)	(oz/gal)	(ppm)	(oz/gal)
25°C(78°F)	110	1oz/4gal	85	1oz/6gal
130°F	42	1oz/10gal	33	1oz/16gal**
140°F	35	1oz/12gal	33	1oz/16gal**

* 表示の配合物は実施例2で記載の処方2の配合物であった。

** テストした最も低いレベル

【0079】最後に、銀めっきしたスプーンおよびナイフを洗浄する実験を低温用製品洗浄機で行ったところ、消毒剤として1oz/16gal(25ppm過酢酸)という低濃度のオキソニアを用いると10サイクル後には腐食したが、一方で濃度1oz/12gal(約45ppm過酢酸)の改良された過酢酸（改良オキソニア）を含む典型的な配合物は腐食のいかなる兆候も示さないことが示された。

【0080】本発明の過酢酸濃縮物は現在オキソニアが用いられているいかなる場所においても用いることができる。これには、乳製品製造所、酪農場、ビール醸造所、ワイン醸造所、飲料および食品加工プラントにおける食品加工装置への酸液体消毒剤としての使用が含まれる。それは、病院、ヘルスケア設備、家畜病治療設備、農場、家畜類の家屋、家禽類の家屋および家禽類の孵化場での消毒剤として用いることもできる。特有の用途としては濯いだ壇の最終的な消毒；家禽類の家屋、トラック、小屋およびかごの消毒；家禽類の孵化場の消毒；孵化卵の消毒；無菌工程での充填および包装装置の滅菌；第3シンク消毒剤(a third sink sanitizer)が挙げられ、野菜やチキンの加工のための水中での殺菌剤として用いられる。本発明は、殺ウイルス特性および殺結核菌特性も有する。

【0081】

【実施例】本発明を以下の実施例でさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。当該分野の当業者は、以下の実施例が本発明を実施し得る多くの他の方法を示唆していることを容易に理解できるだろう。

【0082】実施例1

濯ぎ剤組成物は、LF428(ベンジルキャップ線状アルコールエトキシレート(benzyl capped linear alcoho

l ethoxylate))10重量%、D097(POを末端基とするEO/POブロックコポリマー)10重量%、エチレンオキシド9.5molを有するノニルフェノールエトキシレート1重量%、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩0.1重量%、3.7重量%有効ホルムアルデヒド水溶液0.08重量%、キシレンスルホン酸ナトリウム(40重量%有効水溶液)1.4重量%および緑色染料0.015重量%からなる水性濯ぎ助剤を含む濯ぎ剤組成物0.79gを、次亜塩素酸ナトリウム(9.8重量%有効水性NaOCl)6.23g(実施例1A)、過酢酸調剤13.4g(実施例1B)または過酢酸調剤6.7g(実施例1C)からなる群から選択される材料とブレンドすることによって製造した。過酢酸調剤は過酸化水素28.3重量%、酢酸8重量%、過酢酸5.8%、ヒドロキシエチデン二ホスホン酸からなるホスホネート安定化剤0.9重量%および残りは水を含む。

【0083】これらの3種類の物質を、飲用ガラス製品を洗浄して濯ぐ製品洗浄機実験に用いた。洗浄サイクルは、このサイクルに市販の皿洗い洗浄剤7.37gを添加して用いた。この実験では、総溶解固形分125ppmの水道水および総溶解固形分255ppmの軟化井戸水を用いた。それぞれの実験では20サイクルの評価を行い、サイクル間の乾燥時間は10分であった。20サイクルが終わったときのガラス製品の疊りおよびスポットについて評価したが、このテストにおいて疊りはガラスの外観のより信用できる指標であると考えた。激しい疊りはスポットの出現を妨害するため、激しく疊ったガラスにはスポットはあまり現れない。これらのテストにおける皿洗い機には1.7ガロンの水溜めがある。それぞれのバッチの洗浄水には2.14gのピューレ状ビーフシチューソイルおよび1.07gの「ホットポイント(hot point

t」ソイルを添加した。テストグラス一式（20サイクルテスト中）を完全にミルクに浸し、それぞれのサイクルの間で100°Fにて10分間乾燥させた。他のグラス一式はミルクに浸さなかったが、サイクルの間で空気乾燥させた。ミルクで汚れたグラスをさらにレストラン条件で汚して、そのソイルを乾燥させた。水温は130～140°Fに維持した。それぞれのグラスを3人の評点者により等級分けした。曇りは暗い部屋のブラックボックス（darkroom black box）中で等級分けし、3人の曇り等級の評価結果をまとめた。曇り等級の基準は以下のとおりである：曇りがない=1.0；曇りがほんの少しある=2.0；通常の明るい条件下では薄い曇りが見える=3.0；曇りが少しある=4.0；激しい曇りがある=5.0。20サイクルテストに関する曇りの結果は以下の通りである。

【0084】

【表4】

消毒剤	曇りの等級	
	軟水での等級	水道水での等級
次亜塩素酸ナトリウム を含む実施例1(a)	ミルク 4.0 w/oミルク 3.5	ミルク 3.7 w/oミルク 2.5
過酢酸(高量) を含む実施例1(b)	ミルク 1.0 w/oミルク 1.6	ミルク 1.6 w/oミルク 1.4
過酢酸(低量) を含む実施例1(c)	ミルク 1.7 w/oミルク 1.7	ミルク 1.9 w/oミルク 1.9

改良オキソニア配合物

処方	1(a)	2	3	4
酢酸	11.2	25	23	25
H2O2(35%)	84.8	50	52	45
デクエスト 2010	1.6	1.0	1.0	1.0
H2O	2.4	24	24	29
AA/H2O2(モル)	0.2	0.8	0.7	0.9
<u>平衡濃度(%)、計算値(b)</u>				
酢酸	7.0	19.8	18.1	20.1
H2O2(100%)	27.3	14.6	15.4	13.1
H2O	59.4	58.5	59.3	59.7
PAA	5.4	6.6	6.3	6.0
AO	13.9	8.3	8.5	7.5
AA/PAA(モル)	1.6	3.8	3.6	4.3
<u>平衡濃度(%)、実測値(c)</u>				
H2O2(100%)	26.5	14.2	15.1	12.8
PAA	5.4	6.5	6.3	5.9
AO	13.0	8.0	8.4	7.3

AA=酢酸、PAA=過酢酸、AO=活性酸素

(a)=オキソニア、(b)=平衡定数を2として配合物を計算した。

(c)=7～14日後

【0085】表4に示される試験データは、灌ぎへの塩素漂白剤の使用は通常のガラス製品においてかなりの曇りをもたらす原因となることを示唆している。次亜塩素酸ベースの灌ぎ消毒剤系と比較すると、低発泡性灌ぎ剤と組み合わせて過酢酸過酸化水素を用いることは曇りを本質的に改善する。

【0086】実施例2

表5および6では、市販製品オキソニアの処方1(a)および「改良オキソニア」配合物の処方2～11が表されており、処方2～11は本発明の過酢酸濃縮組成物の処方である。

【0087】配合物は、酢酸にそれぞれの項目の物質を列挙した順序でゆっくり搅拌しながら添加することにより製造した。全ての項目の物質を添加したとき、混合物をさらに15分間搅拌した。

【0088】混合物を過酸化水素および過酢酸について2日後および1週間後に滴定した。混合物が平衡に達した後、それぞれの処方由来のサンプルの安定性を調べた。サンプル一式、処方1(a)～4を室温にて1年間保持し、それぞれ1/4年毎に滴定した。安定性の調査結果を表7で報告する。

【0089】以下の実施例では、オキソニア配合物または処方1(a)および改良オキソニア配合物についての、上述の効果および比較研究を示す。

【0090】

【表5】

【0091】

処方	5	6	7	8	9	10	11
酢酸	40	35	30	40	35	35	35
H2O2(35%)	40	50	50	50	35	45	60
デクエスト 2010	1	1	1	1	1	1	1
H2O	19	14	19	9	29	19	4
AA/H2O2(モル)	1.62	1.13	0.97	1.30	1.62	1.26	0.94
<u>平衡濃度(%)、計算値(b)</u>							
酢酸	32.8	27.3	23.6	30.9	29.6	28.1	25.7
H2O2(100%)	9.9	13.1	13.9	12.4	9.2	11.8	15.7
H2O	47.6	49.2	53.8	44.6	53.8	50.7	46.2
PAA	9.2	9.8	8.1	11.5	6.8	8.8	11.8
AO	6.6	8.2	8.2	8.2	5.8	7.4	9.9
AA/PAA(モル)	4.52	3.53	3.69	3.40	5.51	4.04	2.76
<u>平衡濃度(%)、実測値(c)</u>							
H2O2(100%)	10.1	13.3	14	12.4	9.5	12	15.7
PAA	9.2	10	8.2	11.8	6.9	8.8	12.3
AO	6.7	8.4	8.3	8.3	5.9	7.5	10

AA=酢酸、PAA=過酢酸、AO=活性酸素

(a)=オキソニア、(b)=平衡定数を2として配合物を計算した。(c)=7~14日後

【0092】

【表7】過酢酸配合物の安定性—室温での過酢酸濃度(%)

処方	初期 (日)	3カ月 (日)	6カ月 (日)	9カ月 (日)	12カ月 (日)
1(a)	5.4 (10)	4.8 (104)	5.6 (188)	5.1 (279)	5.1 (372)
2	6.5 (10)	6.8 (115)	6.9 (199)	7.0 (257)	7.0 (354)
3	6.3 (12)	6.5 (105)	6.3 (189)	6.7 (287)	6.6 (344)
4	5.9 (10)	6.1 (105)	5.9 (189)	6.1 (287)	5.9 (344)

【0093】実施例3

低温用製品洗浄機において一連の実験を行い、銀プレート上でオキソニアおよび改良配合物(処方2)を消毒剤として用いた場合のそれらの影響を比較した。オナイダ(Oneida)銀めっきナイフおよびスプーンを製品洗浄機に入れ、一連の洗浄および濯ぎサイクルを行った。ウルトラ・クレン・プラス(Ultra Klen Plus)(液体)およびウルトラ・ドライ(Ultra Dry)をそれぞれ洗浄剤および濯ぎ助剤として120~140°Fの水道水中で用いた。消毒剤を濯ぎサイクル中に添加した。濯ぎ溶液を滴定し、用いた過酢酸および過酸化水素のレベルを確認した。1、5および10サイクル後、少なくとも1つのスプーンおよび1つのナイフを取り出し、いかなる変化にも注目して評価した。これらの実験の結果を表9にまとめた。

【0094】オキソニアを消毒剤として用いた実験では銀製品は、過酢酸100ppmまたは50ppmいずれの場合も10サイクルの暴露の後、腐食した。オキソニアを1

oz/16galレベル(過酢酸25ppm)、消毒に必要とされるレベルより低いレベルで用いたときでさえ、10サイクル後に腐食したか、またはその形跡があった。

【0095】しかしながら、処方2では、消毒のための最小レベル(1oz/12gal、過酢酸42ppm)で用いると、驚くことに10サイクル後、腐食の兆候は全くない。

40 【0096】別の一連の実験を、過酸化水素単独を濯ぎ溶液中濃度540ppmで用いて行った。これは、オキソニアを1oz/4galレベルで用いるときに存在するH2O2のレベルと同じである。10サイクル後、ナイフおよびスプーン製品は少し曇ったが、オキソニアで消毒した銀製品ほど重大な被害は受けなかった。この結果では、腐食の原因はおそらく過酸化水素と過酢酸との組み合せであることが示唆されている。これらの実験結果を表8にまとめた。

【0097】

【表8】

過酢酸および消毒剤の銀めっきへの影響

使用レベル (oz/gal)	POAA/ppm(a)	サイクル	結果
オキソニア(予備実験)			
1/4	100	1	スプーンは褐色に変色した。
		5	スプーンは濃褐色になり腐食した。 ナイフは取っ手が褐色になった。
1/8	50	1	スプーンは薄黄色になった ナイフは取っ手に多くのスポットがあった。
		5	スプーンは褐色に変色した。
		10	スプーンは濃褐色になり腐食した。 ナイフは取っ手が黄色になった。
H ₂ O ₂ (35%)			
1/5	540(b)	1	スプーンは少し黒った。 ナイフはスポットが少しあない。
		5	ナイフとスプーンは少し黒った。
		10	スプーンは少し黄色になった。 ナイフは取っ手が少し黒った。

(a) POAA = 過酢酸

(b) これはオキソニアを 1 oz / 4 gal で用いたときに得られる H₂O₂ レベルと同じレベルである。

過酢酸および消毒剤の銀めっきへの影響

使用レベル (oz/gal)	POAA/ppm(a)	サイケル	結果
処方2			
1/12	42	1	スポット少しあく、腐食はない。 ナイフには粉状の疊りがあった。
		5	腐食はない。
		10	スプーンおよびナイフの取手には薄い疊りがあった。
オキソニア			
1/4	100	1	ナイフの取手には薄い疊りがあった。 スプーンは淡黄色になった。
		5	スプーンおよびナイフの取手は淡褐色になった。 ナイフには小さなスポットがあった。 銀製品には光沢がない。
		10	スプーンはブルー色になった。 ナイフの取手は褐色になり、腐食した。
1/8	50	1	ナイフの取手にスポットは少しあく。 スプーンは淡黄色になり、スポットがあった。
		5	スプーンは褐色になり腐食した。 ナイフの取手には粉状の疊りがあった。 銀製品には光沢がない。
		10	スプーンとナイフの取手は腐食した。
1/16	25	1	ナイフの取手にスポットは少しあく。 スプーンは薄い淡黄色になった。
		5	ナイフは取手に多くのスポットがあった。 スプーンは薄褐色になり、まだ光沢があった。
		10	ナイフの取手が疊った。 スプーンは少し腐食した。 銀製品は光沢がない。

(a) POAA = 過酢酸

【0099】実施例4

暴露時間30秒、120°Fでのスタフィロコッカス・アレウスに対するオキソニア配合物のAOAC消毒テストを行った。全てのサンプルを500ppm合成硬水中*

$$1\text{oz}/8\text{gal} = 0.098\% = 0.98\text{ml}/999.02\text{ml (LA)} = 0.49\text{ml}/499.51\text{ml (DL)}$$

$$1\text{oz}/10\text{gal} = 0.078\% = 0.78\text{ml}/999.22\text{ml (LA)} = 0.39\text{ml}/499.61\text{ml (DL)}$$

$$1\text{oz}/12\text{gal} = 0.065\% = 0.65\text{ml}/999.35\text{ml (LA)} = 0.33\text{ml}/499.67\text{ml (DL)}$$

【0100】1oz/8galの全ての場合では、生存物は全くなく、5.0logを越える減少が示された。1oz/10galの場合では、4つのテストのうち3つで5.0logを越える減少が達成され、4つのテストのうち3つで生存物が認められた。1oz/12galの場合では、4つのテストのうち3つで生存物が認められ、これらのテスト

*濃度1oz/8gal、1oz/10gal、および1oz/12galで製造した。全てのテストは2日にわたって3重試験を行った。生成物を以下のように製造した。

のうち2つでしか5.0logを越える減少は達成されなかった。これらの結果から、低温(120°F)での製品洗浄消毒には1oz/8galの濃度が必要であることが示された。

【0101】

【表10】

サンプルID	% H ₂ O ₂	% POAA	H ₂ O ₂ 平均値 STD % RSD	POAA 平均値 STD % RSD
1(b)	25.55 25.55 25.50 25.53	4.91 4.94 5.04 5.10	25.53 0.02123 0.08313	5.00 0.0747 1.49
1(c)	25.38 25.37 25.40 25.51	5.13 5.27 5.40 5.15	25.42 0.05611 0.2208	5.24 0.107 2.05
1(d)	27.43 27.30 27.37	5.70 5.94 5.97	27.37 0.05227 0.1910	5.87 0.120 2.04
1(e)	27.13 27.10 27.05	5.77 5.73 5.51	27.09 0.03234 0.11934	5.67 0.114 2.02

【0102】実施例5

改良オキソニア配合物のAOAC消毒テストを行った。テストはスタフィロコッカス・アウレウスに対して行った。テスト物質は500 ppm合成硬水中濃度1oz/12g al、すなわち0.065% (0.65ml/999.35ml希釈剤)で製造した。用いた中和剤は濃縮1%チオ硫酸ナトリウム+1%ペプトン+10%カタラーゼであった。用いた平板培養培地はトリプトングルコース抽出物アガーディスクであり、テスト後37℃にて48時間培養した。

【0103】それぞれの生成物のバッチを分析に供し、3重試験した。分析結果を添付する(表12~14)。
30

これら配合物における平衡濃度の計算値は以下の表11

のとおりである。

【0104】

20 【表11】

处方	有効成分
3	18.1% 酢酸 15.4% H ₂ O ₂ 6.3% 過酢酸
4	20.3% 酢酸 13.1% H ₂ O ₂ 6.0% 過酢酸

【0105】

【表12】

27

28

1日後

サンプル	テスト後の pH	生存物 (cfu/ml)	平均値 (cfu/ml)	Log減少
3	5.98	<10 <10 <10	<10	>5
3	6.02	<10 <10 <10	<10	>5
3	5.93	<10 <10 <10	<10	>5
4	5.60	<10 <10 <10	<10	>5
4	5.69	<10 <10 <10	<10	>5
4	5.61	<10 <10 <10	<10	>5

$$\text{コントロール数} = 80,59,74 \times 10^6 = 7.1 \times 10^7$$

【0106】

【表13】

2日後

サンプル	テスト後の pH	生存物 (cfu/ml)	平均値 (cfu/ml)	Log減少
3	--	3.00×10^1 <10 4.00×10^1	2.33×10^1	>5
3	--	1.00×10^3 1.00×10^1 4.00×10^1	2.00×10^1	>5
3	--	<10 5.00×10^1 5.00×10^1	3.33×10^1	>5
4	--	5.40×10^2 5.70×10^2 4.30×10^2	5.13×10^2	>5
4	--	1.30×10^2 1.70×10^2 2.80×10^2	1.93×10^2	>5
4	--	1.40×10^2 2.30×10^2 3.00×10^2	2.23×10^2	>5

この結果では、両配合物について 5 logを越える減少が示されている。分析データは平衡濃度の計算値と非常に密接に一致していた。

【0107】

【表14】

サンプルID	%H2O2	%POAA		%H2O2	%POAA
3	14.7	6.48	平均値	14.7	6.53
	14.7	6.62	STD	0.00393	0.0762
	14.7	6.50	%RSD	0.0268	1.17
3	14.5	6.24	平均値	14.5	6.17
	14.4	6.10	STD	0.0466	0.0729
	14.5	6.16	%RSD	0.322	1.18
3	14.5	6.25	平均値	14.4	6.18
	14.4	6.14	STD	0.624	0.0666
	14.3	6.13	%RSD	0.322	1.08
4	12.2	6.10	平均値	12.2	5.97
	12.1	5.89	STD	0.0650	0.110
	12.3	5.93	%RSD	0.532	1.84
4	12.2	5.75	平均値	12.3	5.76
	12.3	5.86	STD	0.0599	0.0308
	12.3	5.68	%RSD	0.489	0.535
4	12.3	5.73	平均値	12.4	5.77
	12.4	5.78	STD	0.866	0.0308
	12.5	5.79	%RSD	0.698	0.535

【0108】実施例6

テスト法：殺菌剤の殺菌作用および洗浄消毒作用のテストを行った。テストパラメーターを以下に示した。

テスト系：スタフィロコッカス・アウレウス ATCC 6538 エッセリシア・コリ ATCC 1229

テスト温度：120°F

テスト暴露時間：30秒

*中和剤：1%チオ硫酸ナトリウム+1%

ペプトン+0.025%カタラーゼ

平板培養培地：トリプトングルコース抽出物アガード

培養温度／時間：37°Cで48時間

【0109】

【表15】

* テスト物質の確認

处方	希釈剤	濃度
2(a)	500 ppm 硬水	1 oz/10 gal = 0.078% = 0.78 ml/999.22 ml 希釈剤 1 oz/12 gal = 0.65% = 0.65 ml/999.35 ml 希釈剤 1 oz/14 gal = 0.56% = 0.56 ml/999.44 ml 希釈剤 1 oz/16 gal = 0.049% = 0.49 ml/999.51 ml 希釈剤
2(b)	500 ppm 硬水	上記配合物と同様であるが、新しく製造した。

【0110】

【表16】

スタフィロコッカス・アウレウス ATCC 6538

サンプル	濃度	テスト後のpH	生存物 (cfu/ml)	平均値 (cfu/ml)	Log減少
2(a)	1 oz/10 gal	4.88	<10 <10 <10	<10	>5
2(a)	1 oz/12 gal	5.21	<10 <10 <10	<10	>5
2(a)	1 oz/14 gal	5.70	<10 <10 9.20×10^2	3.07×10^2	>5
2(a)	1 oz/16 gal	6.09	3.00×10^4 1.23×10^5 2.70×10^4	6.00×10^4	3.90
2(b)	1 oz/10 gal	4.92	<10 <10 <10	<10	>5
2(b)	1 oz/12 gal	4.95	<10 <10 <10	<10	>5
2(b)	1 oz/14 gal	5.01	<10 <10 <10	<10	>5
2(b)	1 oz/16 gal	5.45	<10 <10 <10	<10	>5

【0111】

【表17】
エッシェリシア・コリ ATCC 11229

サンプル	濃度	テスト後のpH	生存物 (cfu/ml)	平均値 (cfu/ml)	Log減少
2(a)	1 oz/10 gal	4.88	<10 <10 <10	<10	>5
2(a)	1 oz/12 gal	5.21	<10 <10 <10	<10	>5
2(a)	1 oz/14 gal	5.70	<10 <10 <10	<10	>5
2(a)	1 oz/16 gal	6.09	<10 <10 <10	<10	>5

コントロール数 = $29,18,21 \times 10^7$ = 2.27×10^8

【0112】これらの結果から、配合物2(b)の新しいサンプルでは濃度にかかわらずスタフィロコッカス・アウレウスについて5logを越える減少が達成され、生存物はないことが示された。古いサンプル2(a)ではスタフィロコッカス・アウレウスに対する活性が少し低下し、1oz/14galで5logを越える減少が示されたが、1oz/16galでは示されなかった。2(a)についてはより高いpH値も記録され、これが効果が低下する原因と考えられる。エッシェリシア・コリに対しては、配合

物2(a)で濃度にかかわらず5logを越える減少が達成された。

【0113】実施例7

分析の目的は、オキソニア活性および改良オキソニアの40消毒効果をpH 8.00で様々な濃度にて測定することである。テスト方法を以下の表18に示す。

【0114】

【表18】

テスト方法	SOP法CB990-04 殺菌剤の殺菌作用および洗浄消毒作用 —最終的作用
テスト系	スタフィロコッカス・アウレウス ATCC6538
テスト暴露時間	30秒
テスト温度	120°F
テスト物質	オキソニア活性-処方1(a) 改良オキソニア-処方2
物質濃度	オキソニア活性 1. 1oz/6gal=0.130%=1.30ml/998.70ml希釈剤 2. 1oz/8gal=0.098%=0.98ml/999.02ml希釈剤 3. 1oz/10gal=0.078%=0.78ml/999.22ml希釈剤 改良オキソニア 1. 1oz/8gal=0.098%=0.98ml/999.02ml希釈剤 2. 1oz/10gal=0.078%=0.78ml/999.22ml希釈剤 3. 1oz/12gal=0.065%=0.65ml/999.35ml希釈剤
テスト物質希釈剤	500ppm合成硬水
中和剤	1%硫酸ナトリウム + 1%ペブソ + 0.025%カラーゼ
平板培養培地	トリプトングルコース抽出物7g-
培養パラメーター	37°Cにて48時間

【0115】

[表19]
スタフィロコッカス・アウレウス ATCC 6538

テストサンプル	濃度	調整されたpH	生存物(cfu/ml)	平均値(cfu/ml)	Log減少
オキソニア活性	1 oz/6 gal	7.98	<10 <10 <10	<10	>5
オキソニア活性	1 oz 8 gal	7.97	87 x 10 ³ 54 x 10 ³ 149 x 10 ³	97 x 10 ³	>5
オキソニア活性	1 oz/10 gal	8.02	222 x 10 ³ 235 x 10 ³ 136 x 10 ³	198 x 10 ³	2.91
改良オキソニア	1 oz/8 gal	8.00	<10 <10 <10	<10	>5
改良オキソニア	1 oz/10 gal	8.02	<10 <10 <10	<10	>5
改良オキソニア	1 oz/12 gal	8.05	26 x 10 ³ 40 x 10 ³ 18 x 10 ³	28 x 10 ³	>5

コントロール数 : 168, 144, 171 x 10⁶ = 161 x 10⁶ cfu/ml

【0116】 pH 8.00におけるオキソニア活性の結果から、1oz/8gal濃度では合格するボーダーラインであり (Log R = 5.22) 、1oz/10gal濃度では2.91のlog減少が観察されることが示された。1oz/6galでは最も優れた活性が示され、この濃度では生存物はなく、5 logを越える減少が観察された。

【0117】 改良オキソニアの結果から、濃度にかかわ

らず5 logを越えて排除されることが示された。しかしながら、1oz/12galでは生存物が存在した。

【0118】 実施例8

分析の目的は、軟水で1oz/10galおよび1oz/12gal濃度に希釈された改良オキソニアを含む製品洗浄溶液の消毒効果を測定することであった。テスト方法を以下

の表20に示す。

【0119】

【表20】

テスト方法	SOP法CB990-04 殺菌剤の殺菌作用および洗浄消毒作用 —最終的作用
テスト系	スタフィロコッカス・アウレウス ATCC6538 エッシュエリシア・コリ ATCC11229
テスト暴露時間	30秒
テスト温度	120°F
テスト物質	改良オキソニア-処方2
物質濃度	1. 1oz/10gal=5ml/ラック(rack) 2. 1oz/12gal=4.2ml/ラック テスト物質は指定濃度にて標準の皿洗い機のサイクルで用いた。溶液は灌ぎ添加剤を含んでおり、現場条件をシミュレーションした。
テスト物質希釈剤	軟水
中和剤	1%オ硫酸ナトリウム + 1%ペプトン + 0.025%カラーミ
平板培養培地	トリプトングルコース抽出物7ガム
培養パラメーター	37°Cにて48時間

【0120】

【表21】
スタフィロコッカス・アウレウス ATCC 6538

テストサンプル	濃度	テスト後のpH	生存物(cfu/ml)	平均値(cfu/ml)	Log減少
改良オキソニア サイクル1	1 oz/10 gal	7.76	<10 <10	<10	>5
オキソニア活性 サイクル2	1 oz/10 gal	7.65	<10 <10	<10	>5
改良オキソニア サイクル3	1 oz/10 gal	7.74	<10 <10	<10	>5
改良オキソニア サイクル1	1 oz/12 gal	7.90	<10 <10	<10	>5
改良オキソニア サイクル2	1 oz/12 gal	7.82	<10 <10	<10	>5
改良オキソニア サイクル3	1 oz/12 gal	7.81	<10 12×10^1	6×10^1	>5

コントロール数 = 98, 127, $119 \times 10^6 = 115 \times 10^6$ cfu/ml

【0121】

【表22】

エッシュエリシア・コリ ATCC 11229

テストサンプル	温度	テスト後のpH	生存物(cfu/ml)	平均値(cfu/ml)	Log減少
改良オキソニアサイクル1	1 oz/10 gal	7.76	<10 <10	<10	>5
改良オキソニアサイクル2	1 oz/10 gal	7.65	10 x 10 ¹ 48 x 10 ¹	29 x 10 ¹	>5
改良オキソニアサイクル3	1 oz/10 gal	7.74	<10 <10	<10	>5
改良オキソニアサイクル1	1 oz/12 gal	7.90	<10 <10	<10	>5
改良オキソニアサイクル2	1 oz/12 gal	7.82	<10 <10	<10	>5
改良オキソニアサイクル3	1 oz/12 gal	7.81	<10 <10	<10	>5

コントロール数 = 155, 177, 166 x 10⁴ = 166 x 10⁶ cfu/ml

【0122】これらの結果から、改良オキソニアは、軟水で 1 oz/10 gal または 1 oz/12 gal 浓度に希釈した場合、スタフィロコッカス・アウレウスおよびエッシュエリシア・コリに対して製品洗浄の用途に用いるのに有効な消毒剤であることが示された。

【0123】実施例9
ES-2000 低温用機械で洗浄剤としてウルトラ・クレン（高アルカリ性度）またはウルトラ・クレン・プラス（低アルカリ性度）いずれかを用いて実験を行った。その結果を表23および24に示す。全ての場合において灌ぎ助剤としてウルトラ・ドライを用いた。改良オキソニア（処方2）またはオキソニア（処方1a）は記載の用量比率で消毒剤として用いた。洗浄および灌ぎ溶液

20 のpHは3サイクル中に測定し、その結果を平均した。オキソニア実験は温度 150°F にて行ったが、改良オキソニア実験は 130°F で行った。3種類の異なるタイプの水を用いた：軟水、水道水および井戸水。軟水および井戸水には比較的高レベルの炭酸水素塩が存在するため、高アルカリ性度を有している。このため、これらの水を用いた場合、灌ぎ溶液のpHはより高い。オキソニアと同じ濃度で改良オキソニアを用いると、一般的にはpHは低くなる。水道水中での結果から、水の残留アルカリ性度は問題でないことが非常に明瞭に理解できる。

【0124】

【表23】

低温機でのpHの読み取り値

改良オキソニア					
洗浄剤：ウルトラ・クレン			ウルトラ・クレン・プラス		
用量 (oz/gal)	洗浄	灌ぎ	洗浄	灌ぎ	
<u>軟水</u>					
1/10	11.2	8.2	10.5	7.6	
1/12	11.3	8.1	10.5	7.7	
1/14	11.3	8.3	10.3	7.8	
<u>水道水</u>					
1/10	11.4	5.2	10.4	4.9	
1/12	11.4	5.6	10.7	5.0	
1/14	11.4	6.8	10.9	5.1	
<u>井戸水</u>					
1/10	11.3	8.1	10.4	7.0	
1/12	11.3	7.9	10.3	7.8	
1/14	11.1	8.2	10.3	7.8	

【0125】

【表24】
低温機でのpHの読み取り値

洗浄剤 : ウルトラ・クレン <u>用量</u> (oz/gal)	オキソニア		ウルトラ・クレン・プラス	
	洗浄	濯ぎ	洗浄	濯ぎ
<u>軟水</u>				
0	12.1	9.6	10.9	9.6
1/8	11.9	7.7	10.2	7.9
1/10	11.7	7.8	10.3	8.0
1/12	12.1	8.4	10.4	8.3
<u>水道水</u>				
0	12.4	10.3	11.7	9.7
1/8	11.9	6.9	11.0	5.8
1/10	12.1	7.3	11.2	6.8
1/12	12.0	7.7	11.4	7.0
<u>井戸水</u>				
0	12.1	9.5	10.6	9.1
1/8	11.6	7.5	10.1	7.5
1/10	11.6	7.7	10.4	7.6
1/12	11.7	7.9	10.4	7.7

【0126】本発明は、本発明の目的および範囲内でその具体例を数多く実施することが可能であるため、本発明は後に添付した請求の範囲に属する。

【0127】

【発明の効果】本発明により、ガラス製品等の製品を低

温用洗浄機で消毒および漂白でき、しかも曇りやスポットの発生を有効に回避できる。また、本発明に用いられる組成物は環境に安全で、皿洗い機等の構成部品または適用製品を腐食しない。

フロントページの続き

(72) 発明者 スティーブン・イー・レンチュ
アメリカ合衆国55115ミネソタ州セント・
ポール、オーム・ストリート21番

(72) 発明者 トーマス・アール・オーカス
アメリカ合衆国55042ミネソタ州レイク・
エルモ、デモントレビル・トレイル・ノー
ス7816番